

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

à utiliser que pour les  
commandes de reproduction

**2 591 581**

E 4732742

(21) N° d'enregistrement national :

**85 19545**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 01 F 7/14.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 17 décembre 1985.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPi « Brevets » n° 25 du 19 juin 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : ALUMINIUM PECHINEY. — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean-Philippe Puig.

(73) Titulaire(s) :

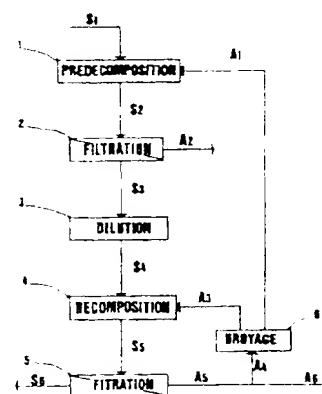
(74) Mandataire(s) : Jean-Marie Latard, Pechiney.

(54) Procédé d'obtention avec une forte productivité de trihydroxyde d'aluminium, de haute pureté et de diamètre médian inférieur à 4 micromètres, réglé à la demande.

(57) Procédé d'obtention à forte productivité de trihydroxyde d'aluminium de haute pureté, avec un diamètre médian réglé à la demande à une valeur inférieure à 4 micromètres, à distribution unimodale et faible dispersion consistant à effectuer de façon connue la décomposition d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium en présence d'une amorce broyée de trihydroxyde d'aluminium caractérisé par le fait que la solution d'aluminate de sodium subit préalablement au cours d'une étape dite de prédécomposition, une épuration par précipitation et fixation d'impuretés à l'état solide ou colloïdal comme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  sur une faible quantité d'amorce de trihydroxyde d'aluminium broyé de surface spécifique BET au moins égale à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Après élimination de la phase solide polluée la solution sursaturée d'aluminate de sodium ainsi épurée est décomposée en présence d'une amorce broyée de trihydroxyde d'aluminium purifié issu d'une précédente décomposition et dont la surface spécifique BET est au moins égale à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Le taux d'élimination du fer et du calcium dans la solution sursaturée d'aluminate de sodium est supérieur à 90 %, et celui du zinc supérieur à 80 % permettant de précipiter un trihydroxyde d'aluminium fin et de haute pureté tout en conservant une productivité supérieure à  $75 \text{ g d'Al}_2\text{O}_3$  par litre de solution.

D



Vente des fascicules à : IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention -- 75732 PARIS CEDEX 15

FR 2 591 581 - A1

PROCEDE D'OBTENTION, AVEC UNE FORTE PRODUCTIVITE DE  
TRIHYROXYDE D'ALUMINIUM, DE HAUTE PURETE ET DE DIAMETRE  
MEDIAN INFERIEUR A 4 MICROMETRES, REGLE A LA DEMANDE

1. DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé d'obtention à forte productivité de trihydroxyde d'aluminium de haute pureté de diamètre médian inférieur à 4 micromètres, à distribution unimodale et faible dispersion, réglé à la demande.  
Elle consiste en une double décomposition d'une liqueur sursaturée d'aluminate de sodium issue du cycle Bayer, en présence d'une amorce de trihydroxyde broyé de surface spécifique BET au moins égale à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette invention constitue un perfectionnement du brevet français FR-A-2 534 899.

2. PROBLEME POSE

Depuis longtemps déjà, il est connu de réaliser la précipitation du trihydroxyde d'aluminium d'une solution d'aluminate de sodium sursaturée par l'ajout d'une amorce constituée par du trihydroxyde d'aluminium antérieurement cristallisé, car, la génération spontanée de germes cristallins au sein d'une telle solution se révèle extrêmement lente et difficile à réaliser, voire même inexistante selon les conditions de température et de concentration du milieu traité.

C'est pourquoi, il est de pratique courante dans le procédé Bayer de favoriser la précipitation du trihydroxyde d'aluminium à partir des solutions d'aluminate de sodium sursaturées résultant de l'attaque alcaline de minerais alumineux grâce au recyclage d'une fraction importante du trihydroxyde d'aluminium obtenu dans un cycle précédent.

Mais, tel qu'il est réalisé, ce procédé d'amorçage conduit non seulement au recyclage d'une quantité très importante de trihydroxyde d'aluminium antérieurement précipité, mais surtout à l'obtention de grains de trihydroxyde d'aluminium dont les caractéristiques granulométriques et la pureté chimique ne satisfont pas aux exigences de certaines applications, comme par exemple les charges ignifugeantes pour les polymères synthétiques, les abrasifs doux en cosmétologie et surtout les céramiques à base alumine. Les conditions d'élaboration tout d'abord, puis les performances à

l'utilisation dépendent principalement des caractéristiques physico-chimiques des poudres d'alumine employées.

5 Pour cela, l'homme de l'art souhaite pouvoir produire du trihydrate d'aluminium de haute pureté dont la répartition des tailles de grains soit très resserrée et centrée sur un diamètre médian généralement inférieur à 4 micromètres sans pour autant que les conditions de production d'un tel trihydroxyde d'aluminium par leur complexité, et surtout leur faible productivité, rendent le procédé économiquement inexploitable.

10

### 3. ETAT DE LA TECHNIQUE

15 Parmi les solutions connues de l'homme de l'art, certaines nécessitent l'emploi de moyens mécaniques, d'autres font appel aux ressources de la chimie, mais aucune ne permet l'obtention de trihydroxyde d'aluminium satisfaisant pleinement au triple critère de pureté, de granulométrie fine et resserrée et de haute productivité.

20 Ainsi, le brevet français FR-A-2 298 510 revendique l'obtention d'un hydroxyde d'aluminium destiné à la cosmétologie, dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 25 micromètres, par broyage d'un hydroxyde grossier, en présence d'un acide organique. Si un tel procédé peut être utilisé pour l'obtention d'hydroxyde d'aluminium ayant un diamètre moyen supérieur à 15 micromètres, son efficacité pour atteindre les diamètres inférieurs à 10 micromètres devient discutable, compte tenu de la consommation d'énergie et des moyens de broyage à mettre en oeuvre dans le cadre d'une production industrielle et cela sans avoir pris en compte la nécessaire purification initiale de l'hydroxyde d'aluminium s'il est issu directement du cycle Bayer conventionnel.

30

Parmi les procédés utilisant les ressources de la chimie, la plupart préconisent la préparation d'une amorce à grains très fins et de taille régulière qui est utilisée ensuite pour la décomposition d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium.

35

Ainsi, dans le brevet FR-A-1 290 582, on précipite un gel par dilution soudaine et brutale d'une solution d'aluminate de sodium fortement concentrée. Ce gel formé de sphérules gonflées d'eau, contenant de nombreux germes

microscopiques d'hydroxyde d'aluminium, constitue l'amorce. Dans le brevet FR-A-2 041 750 l'amorce fine est obtenue en 2 étapes, tout d'abord l'on précipite un gel par carbonatation d'une solution d'aluminate de sodium, qui est ensuite transformé en une phase cristalline stable par mise en  
5 contact de ce gel avec une solution sursaturée d'aluminate de sodium. Une procédure similaire est décrite aussi dans le brevet US 2 549 549.

Ces procédés chimiques ont en commun de ne pouvoir maîtriser parfaitement la taille des particules de l'amorce, en raison de la mauvaise reproducti-  
10 bilité des qualités du gel et de son manque de stabilité dans le temps. Il en résulte des variations significatives de granulométrie du trihydroxyde d'aluminium précipité à partir de ces types d'amorces. Par ailleurs, les problèmes de pureté et de productivité ne sont pas pris en compte.

15 Le brevet US 3 838 980 complète l'effet d'affinement de la granulométrie du trihydroxyde d'aluminium précipité à partir d'une amorce fine, par un broyage final de l'alumine calcinée afin de ramener à moins de 5 micromètres la taille des grains élémentaires. Ce brevet met en outre en évidence l'élimination d'une fraction significative des ions sodium et fluor  
20 qui sont habituellement piégés dans la structure du trihydroxyde d'aluminium lors de sa précipitation à partir d'une amorce grossière. Toutefois, l'élimination des impuretés présentes à l'état de micro-particules d'oxydes, d'hydrates ou de sels métalliques de fer, calcium, zinc, titane, plomb, silicium, etc... dans la solution sursaturée à décomposer n'est pas  
25 examinée ni les aspects rendement et productivité du procédé.

Le brevet français FR-A-2 534 899 dont la présente demande constitue un perfectionnement, apporte une solution satisfaisante au problème de la maîtrise de la granulométrie du trihydroxyde d'aluminium lors de sa précipitation, notamment pour l'obtention de particules de moins de 4 micromètres,  
30 dont la répartition des tailles de grains soit très resserrée, tout en conservant une bonne productivité, proche de 80 grammes d'alumine par litre de solution. Ce résultat est obtenu par décomposition d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium en présence d'une amorce de trihydroxyde  
35 d'aluminium broyé dont la surface spécifique BET est au moins égale à  $8\text{m}^2/\text{g}$ . Par ce moyen, les caractéristiques de l'amorce sont contrôlées et compte tenu de sa grande surface spécifique, de petites quantités d'amorce suffisent à précipiter un trihydroxyde d'aluminium dont la finesse, effet sur-

prenant, est plus grande que celle de l'amorce broyée. Là encore, toutefois, la pureté du trihydroxyde précipité s'avère insuffisante pour un certain nombre d'applications.

- 5 Pour l'homme de l'art, l'adaptation d'un procédé d'épuration des solutions d'aluminate de sodium sursaturé issues du cycle Bayer, est donc une nécessité avant de mettre en oeuvre un quelconque procédé de précipitation de trihydroxyde d'aluminium à grain fin, fût-il avec une productivité satisfaisante selon FR-A-2 534 899. Le choix est restreint par le fait qu'il
- 10 est difficile d'effectuer la séparation par filtration de micro-suspensions d'impuretés ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc...) à l'état solide ou colloïdal, dans les solutions chaudes d'aluminate de sodium sursaturées. Cela en raison, à la fois des volumes de solution à traiter et des seuils d'arrêt
- 15 limités que l'on peut raisonnablement atteindre, même avec l'emploi d'adjuvants de filtration et de flocculants.

- Une technique consistant à piéger les microsuspensions d'impuretés sur une amorce activée par un début de décomposition de la solution sursaturée
- 20 d'aluminate de sodium est décrite dans les brevets GB 799 243 et US 3 607 140. Des diminutions très importantes des teneurs en fer et en titane sont obtenues par fixation de ces impuretés sur l'amorce activée qui, jouant le rôle de piège, doit être éliminée fréquemment du circuit pour être purifiée et recyclée ou tout simplement déclassée. Compte tenu des
- 25 quantités d'amorces à mettre en jeu (30 g/l à plus de 300 g/l) et à régénérer ou à déclasser périodiquement, ces procédés s'avèrent coûteux dans leur exploitation et les productivités demeurent relativement faibles (moins de 60 g d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par litre de solution) lors de la décomposition finale.

30

#### 4. OBJET DE L'INVENTION

- C'est pourquoi, forte des inconvénients précités, la demanderesse poursuivant ses recherches a trouvé un procédé d'obtention à forte productivité
- 35 de trihydroxyde d'aluminium de haute pureté avec un diamètre médian réglé à la demande, à une valeur inférieure à 4 micromètres, à distribution unimodale et faible dispersion constituant un perfectionnement au brevet FR-A-2 534 899.

Le procédé selon l'invention consistant à effectuer la décomposition d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium en présence d'une amorce de trihydroxyde d'aluminium, est caractérisé par les étapes suivantes :

- 5 a) Dans une étape initiale dite "de prédécomposition" on met en contact la solution sursaturée d'aluminate de sodium à décomposer, de concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous comprise entre 150 g/l et 250 g/l avec un rapport pondéral des concentrations  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous/ $\text{Na}_2\text{O}$  dissous compris entre 0,9 et 1,3, pen-
- 10 dant une durée comprise entre 1 heure et 5 heures, sous agitation et à une température comprise entre 70°C et 90°C, avec une faible quantité d'amorce de trihydroxyde d'aluminium broyé, de surface spécifique BET au moins égale à 8 m<sup>2</sup>/g et dans la proportion de 1 g à 10 g d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par litre de so-
- 15 lution.
- b) Au terme de cette étape de prédécomposition, on sépare, dans la suspen-
- sion ainsi formée, au moyen de tout procédé connu de l'homme de l'art, la phase liquide de la phase solide constituée de trihydroxyde d'aluminium
- 20 impur qui est éliminé.
- c) Dans la phase liquide constituée par la solution sursaturée d'aluminate de sodium épurée dont le rapport pondéral des concentrations  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous/ $\text{Na}_2\text{O}$  dissous doit être alors compris entre 0,8 et 1,2, on règle si néces-
- 25 saire, par dilution la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous, entre 100 g/l et 200 g/l.
- d) On réalise ensuite de façon connue l'étape de décomposition de la solu-
- tion sursaturée d'aluminate de sodium épurée, en présence d'une amorce broyée de trihydroxyde d'aluminium purifié issu d'un précédent cycle de
- 30 décomposition et de surface spécifique BET au moins égale à 8 m<sup>2</sup>/g, afin de former, sous agitation, une suspension développant une surface d'au moins 100 m<sup>2</sup> par litre de solution sursaturée d'aluminate de sodium à une température comprise entre 30°C et 80°C; cette décomposition étant poursui-
- vie jusqu'à l'obtention d'un rapport pondéral final des concentrations  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous/ $\text{Na}_2\text{O}$  dissous au plus égal à 0,7.
- 35 e) On sépare au moyen de tout procédé connu de l'homme de l'art, dans la suspension issue de l'étape de décomposition, la phase liquide constituée par la solution d'aluminate de sodium décomposée et la phase solide cons-
- tituée de trihydroxyde d'aluminium purifié dont une fraction est destinée

à la production et l'autre fraction est recyclée comme amorce après broyage.

La demanderesse, lors de ses essais de décomposition, sous agitation, des solutions sursaturées d'aluminate de sodium, en présence d'amorce de trihydroxyde d'aluminium à haute surface spécifique BET développée par broyage de  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  à l'origine, à plus de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  a constaté indépendamment de l'effet d'affinement du trihydroxyde précipité, un effet important de piégeage, comparable à une adsorption, des microparticules en suspension dans la solution à décomposer et cela en présence seulement d'une faible quantité d'amorce broyée à plus de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  de surface développée. De plus, cet effet de piégeage est encore accentué en tout début de décomposition de la solution sursaturée par l'apparition uniforme de nouveaux germes de trihydroxyde d'aluminium donc de nouvelles surfaces de contact au sein de la suspension. C'est ainsi qu'après 1 à 3 heures de décomposition, correspondant à la précipitation de 5 à 15 % de l'alumine en solution, on a obtenu après séparation de la phase solide un taux d'élimination des impuretés dans la solution sursaturée prédécomposée, ou "taux d'épuration", d'environ 90 % en poids des impuretés comme Fe, Ca, Zn présentes initialement dans la solution sursaturée. En effet, les microparticules en suspension à l'état solide ou colloïdal sont généralement des oxydes, hydrates ou sels métalliques de fer, calcium, titane, zinc, plomb et silicium qui n'ont pu en raison de leur extrême finesse, être séparées de la phase liquide par décantation et filtration après attaque alcaline de la bauxite. Elles peuvent aussi se former par précipitation au cours des opérations de dilution et de refroidissement qui accompagnent la décantation et la séparation de la liqueur après attaque.

La demanderesse a déterminé, par ailleurs, les conditions les plus favorables à l'obtention d'un trihydroxyde d'aluminium de haute pureté, de diamètre médian inférieur à 4 micromètres avec une granulométrie resserrée et tout en conservant une productivité d'au moins 75 grammes d'alumine par litre de solution décomposée.

Ainsi, la surface développée par broyage du trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce aussi à l'étape de prédécomposition qu'à l'étape de décomposition de la solution sursaturée d'aluminate de sodium doit être de préférence comprise entre  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Par ailleurs, le trihydroxyde d'aluminium utilisé après broyage comme amorce à l'étape de prédécomposition de la solution sursaturée d'aluminate de sodium peut provenir d'une source quelconque de production de trihydroxyde d'aluminium ou de préférence de l'étape de décomposition du procédé selon l'invention.

Le broyage du trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce à l'étape de prédécomposition, réalisé au moyen de tout appareil connu de l'homme de l'art, peut être effectué à sec ou en suspension dans un milieu aqueux ou alcoolique.

La solution d'aluminate de sodium sursaturée traitée selon le procédé de l'invention et dont la concentration en soude est comprise entre 150 g/litre et 250 g/l exprimés en  $\text{Na}_2\text{O}$  caustique, a un rapport de concentration pondérale  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous g/l /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous g/l compris de préférence entre 0,9 et 1,3. Le temps de mise en contact de ladite solution avec l'amorce du trihydroxyde broyé, à une température comprise entre 70°C et 90°C et sous agitation à l'étape de prédécomposition est, de préférence, de 1 à 3 heures et dans la proportion de 25 m<sup>2</sup> à 150 m<sup>2</sup> de surface BET développée, par litre de solution sursaturée. Au terme de l'étape de prédécomposition la suspension est filtrée, la phase solide chargée en impuretés est mise hors circuit pour régénération ou déclassement tandis que la phase liquide constituée par la solution d'aluminate de sodium épurée est envoyée à l'étape de décomposition. Les contrôles des teneurs des principales impuretés dans les solutions sursaturées d'aluminate de sodium avant et après l'étape de prédécomposition mettent en évidence des taux d'épuration supérieurs à 95% pour Fe et Ca et supérieurs à 80 % pour Zn.

Avant l'étape de décomposition, la solution sursaturée d'aluminate de sodium épurée, dont le rapport pondéral de concentrations  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous g/litre /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous g/l doit être alors compris entre 0,8 et 1,2, mais de préférence entre 1 et 1,2 est diluée si nécessaire pour conserver sa concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous entre 100 g/l et 200 g/l. La solution à décomposer est ensuite mise en contact, sous agitation avec l'amorce de trihydroxyde d'aluminium purifié et broyé prélevé à l'étape de décomposition d'un précédent cycle. A noter que, comme l'amorce de l'étape de prédécomposition, l'amorce de l'étape de décomposition peut être broyée à sec ou en suspension dans un milieu aqueux ou alcoolique au moyen de tout appareil



connu de l'homme de l'art jusqu'à l'obtention de la surface spécifique BET requise par le procédé.

A l'étape de décomposition, la quantité d'amorce broyée de trihydroxyde d'aluminium introduite dans la solution d'aluminate de sodium sursaturée à décomposer est telle que sa surface totale développée est comprise entre 100 et 600 m<sup>2</sup> par litre et de préférence entre 200 m<sup>2</sup> et 400 m<sup>2</sup> par litre de solution à décomposer sous agitation et à une température comprise entre 30°C et 80°C et de préférence entre 40°C et 60°C, jusqu'à l'obtention d'un rapport pondéral de concentration Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissous g/litre /Na<sub>2</sub>O dissous g/litre compris entre 0,35 et 0,65, mais de préférence compris entre 0,40 et 0,60. Après séparation de la phase solide par filtration, on obtient avec une productivité au moins égale à 75 d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par litre de solution, un trihydroxyde d'aluminium dont le diamètre médian est inférieur à 4 micromètres avec une granulométrie resserrée et dont la teneur en impuretés est très faible.

	Fe	Si	Zn	Ti	Pb	V	P
ppm/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<10	<20	<2	<5	<1	<2	<2

La mise en oeuvre du procédé, schématisé dans sa réalisation préférée sur la figure 1 est la suivante :

La solution d'aluminate de sodium, saturée S1 est épurée avant décomposition, par mise en contact sous agitation et à la température requise, à l'étape de prédécomposition (1), avec l'amorce de trihydroxyde d'aluminium broyé A1, prélevée en faible quantité sur la fraction A4 de trihydroxyde d'aluminium purifié destinée après broyage (6) à la préparation des amorces A1 et A3. La suspension S2 issue de l'étape de prédécomposition (1) est filtrée au poste (2). La phase solide de trihydroxyde d'aluminium pollué A2 est mise hors circuit pour régénération ou déclassement. Le filtrat d'aluminate de sodium S3 est éventuellement dilué au poste de dilution (3) pour ajuster la concentration en Na<sub>2</sub>O. La solution S4 issue du poste dilution (3) est envoyée à l'étape de décomposition (4), est mise en présence, sous agitation et à la température requise, d'amorce broyée A3 de trihydroxyde d'aluminium purifié A4. La suspension S5 issue de l'étape de décomposition (4) est filtrée au poste (5).

Le filtrat S6 constitué par la solution d'aluminate de sodium décomposée est recyclé à l'attaque de bauxite en amont alors que la phase solide A5 de trihydroxyde d'aluminium purifié est partagée entre la production A6 et l'amorce A4 destinée à la préparation d'amorces broyées A1 et A3 au poste de broyage (6).

Les caractéristiques essentielles de l'invention seront encore mieux perçues grâce à la description des exemples suivants :

10 Exemple 1

Cet exemple illustre la possibilité de produire à la demande, selon le procédé de l'invention, du trihydroxyde d'aluminium de grande pureté, de diamètre médian centré sur 1 micromètre et de granulométrie resserrée, avec une productivité supérieure à 80 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par litre de solution.

Pour ce faire, et dans la première étape du procédé selon l'invention, on a prélevé du trihydroxyde d'aluminium industriel provenant de l'attaque alcaline d'une bauxite selon le procédé Bayer. Puis, dans le but d'effectuer le broyage, on a réalisé une suspension aqueuse dudit trihydroxyde d'aluminium à 100 grammes par litre de matière sèche.

Le broyage a été effectué au moyen d'un appareillage de type connu, composé d'un cylindre à axe de rotation horizontal, d'un diamètre utile de 10 cm, dont les corps broyants sont constitués par des billes de corindon. On a ainsi soumis à broyage 1 litre de la suspension précitée au moyen de 2 kilos de billes ayant un diamètre de 9 mm et 1 kilo de billes ayant un diamètre de 6 mm.

Après un temps de broyage de 20 h, on a obtenu des particules de trihydroxyde d'aluminium broyées ayant une surface BET de  $15 \text{ m}^2$  par gramme mesurée selon la méthode décrite dans les normes AFNOR X 11-621 et X-11 622, alors que le trihydroxyde d'aluminium disposait d'une surface BET avant broyage de  $0,10 \text{ m}^2$  par gramme.

On a alors introduit dans un réacteur approprié 2 litres de solution saturée d'aluminate de sodium avec une concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  caustique de 200 g/litre et un rapport pondéral de concentration  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$

dissous de 1,2 et 10 grammes de trihydroxyde d'aluminium broyé (sous forme de suspension dans l'eau), de telle manière que l'on dispose d'une surface d'amorce de  $75 \text{ m}^2$  par litre de solution sursaturée d'aluminate de sodium.

- 5 La suspension ainsi réalisée a été mise sous agitation au moyen d'un agitateur à axe vertical à larges pales tournant à 60 tours par minute. La température de la suspension était maintenue à  $78^\circ\text{C}$  tout au long de l'opération de prédécomposition qui a duré 2 heures.
- 10 A l'issue de la prédécomposition, le rapport pondéral  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous était de 1,10 indiquant ainsi que 8% seulement de l'alumine en solution avaient précipités. Après séparation de la phase solide, la solution sursaturée d'aluminate de sodium prédécomposée avait les teneurs suivantes, mettant en évidence l'efficacité de l'épuration par comparaison
- 15 dans le tableau ci-après avec les teneurs initiales :

Teneurs en impuretés (mg/l)	Fe	Si	Zn	Ca
Solution initiale	45	30	80	30
20 Solution après décomposition	<1	25	<10	<1

- Après dilution à 150 g/l de  $\text{Na}_2\text{O}$ , on a introduit 2 litres de ladite solution prédécomposée et épurée dans un réacteur approprié et 40 grammes d'une amorce de trihydroxyde d'aluminium purifié et broyé jusqu'à une surface
- 25 spécifique BET de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le trihydroxyde d'aluminium prélevé lors d'une précédente décomposition de la même liqueur a été broyé pendant 32 heures sous forme de suspension aqueuse dans le dispositif décrit précédemment pour atteindre la surface BET développée à  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . La suspension développant une surface de  $400 \text{ m}^2/\text{litre}$  ainsi réalisée a été mise sous agitation
- 30 au moyen d'un agitateur à axe vertical à larges pales tournant à 60 tours par minute. La température de la suspension pendant la décomposition qui a duré 24 heures était de  $53^\circ\text{C}$ .

- Au terme de la décomposition, le rapport pondéral de concentration  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous g/l /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous g/l était de 0,5, correspondant à une producti-
- 35 vité de 90 grammes d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par litre de solution. Après séparation de la phase liquide le trihydroxyde d'aluminium recueilli avait les caractéristiques suivantes :

Teneurs en impuretés	Fe	Si	Zn	Ti	V	P	Ca
ppm/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	5	18	<2	2	<2	<2	7

5 Le diamètre médian D50 mesuré par la méthode de sédimentation décrite dans la norme AFNOR XII-683, était de 1,1 micromètre et tous les grains avaient un diamètre inférieur à 5 micromètres.

10 A titre indicatif, un trihydroxyde d'aluminium de granulométrie similaire mais précipité dans les conditions du brevet principal FR-A-2 534 899, c'est-à-dire sans l'étape initiale de prédécomposition et en utilisant une amorce broyée de trihydroxyde d'aluminium non purifié était caractérisé par les teneurs en impuretés suivantes :

Teneurs en impuretés	Fe	Si	Zn	Ti	V	P	Ca
ppm/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	175	40	30	10	5	5	130

#### Exemple 2

20 Cet exemple illustre une autre possibilité de produire à la demande, selon le procédé de l'invention, du trihydroxyde d'aluminium de grande pureté, de diamètre médian centré sur 2,5 micromètres et de granulométrie resserrée tout en conservant une productivité supérieure à 75 g d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par litre de solution d'aluminate de sodium sursaturée à décomposer.

25 Dans la première étape dite de prédécomposition, on a utilisé comme amorce du trihydroxyde d'aluminium purifié issu d'un précédent cycle de décomposition. Le broyage a été effectué à sec, sur 100 g de trihydroxyde d'aluminium dans le même appareillage et avec les mêmes corps broyants que ceux utilisés dans l'exemple 1. Après 32 heures de broyage, on a obtenu des particules de trihydroxyde d'aluminium de surface spécifique BET égale à 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .  
 30 On a alors introduit dans un réacteur approprié, 2 litres de solution sursaturée d'aluminate de sodium dont la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous était de 110 g/l et le rapport pondéral de concentration  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous de 1,20 avec 10 grammes de trihydroxyde d'aluminium broyé à 20  $\text{m}^2/\text{g}$  de surface spécifique BET de manière à disposer d'une surface d'amorce équivalente à 100  $\text{m}^2$  par litre de solution sursaturée d'aluminate de sodium.  
 35 La suspension ainsi réalisée a été mise sous agitation dans les mêmes

conditions que celles décrites dans l'exemple 1 mais la température de la suspension était maintenue à 88°C tout au long de l'opération de prédécomposition qui a duré 2 heures.

- 5 A l'issue de la prédécomposition, le rapport pondéral de concentration  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous était de 1,10 indiquant que 8 % seulement de l'alumine en solution avait précipité. Après séparation de la phase solide, la solution sursaturée d'aluminate de sodium prédécomposée avait les teneurs suivantes en impuretés comparées dans le tableau ci-après aux teneurs initiales :

Teneurs en impuretés mg/l	Fe	Si	Zn	Ca
Solution initiale	58	25	90	35
Solution après décomposition	<1	20	<10	<1

- On a introduit ensuite 2 litres de ladite solution prédécomposée et épurée dans un réacteur approprié, avec 20 grammes d'amorce de trihydroxyde d'aluminium purifié et broyé à sec jusqu'à obtenir une surface spécifique BET de 20  $\text{m}^2/\text{g}$  (une fraction de ce trihydroxyde d'aluminium broyé à sec ayant été utilisée comme amorce à l'étape de prédécomposition). La suspension développant une surface de 200  $\text{m}^2$  de surface d'amorce par litre de solution, ainsi réalisée, a été mise sous agitation, au moyen d'un agitateur à axe vertical à larges pales tournant à 60 tours par minute. La température de la suspension pendant la décomposition qui a duré 20 heures a été maintenue à 50°C.

- Au terme de la décomposition, le rapport pondéral de concentration  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous était de 0,40 correspondant à une productivité de 77 g d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par litre de solution.

Après séparation de la phase liquide, le trihydroxyde d'aluminium recueilli avait les caractéristiques suivantes :

Teneurs en impuretés	Fe	Si	Zn	Ti	V	P	Ca
ppm/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	6	15	<2	2	<2	<2	<5

Ces résultats d'analyse chimique sont également à comparer à ceux indiqués dans l'exemple 1 concernant un trihydroxyde d'aluminium précipité à partir d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium selon FR-A-2 534 899, c'est-à-dire sans l'étape initiale de prédécomposition.

5

Le diamètre D50 était de 2,6 micromètres et tous les grains avaient un diamètre inférieur à 10 micromètres.

## REVENDECATIONS

1. Procédé d'obtention, à forte productivité, de trihydroxyde d'aluminium de haute pureté, avec un diamètre médian réglé à la demande à une valeur inférieure à 4 micromètres, à distribution unimodale et faible dispersion consistant à effectuer la décomposition d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium en présence d'une amorce de trihydroxyde d'aluminium broyé
- 5 caractérisé par les étapes suivantes :
- a) Dans une étape initiale dite "de prédécomposition" on met en contact la solution sursaturée d'aluminate de sodium à décomposer, de concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous comprise entre 150 g/l et 250 g/l avec un rapport pondéral des
- 10 concentrations  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous compris entre 0,9 et 1,3 pendant une durée comprise entre 1 heure et 5 heures, sous agitation et à une température comprise entre 70°C et 90°C, avec une faible quantité d'amorce de trihydroxyde d'aluminium broyé, de surface spécifique BET au moins égale à 8 m<sup>2</sup>/g et dans la proportion de 1 g à 10 g d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par litre de solution.
- 15 b) Au terme de cette étape de prédécomposition, on sépare dans la suspension ainsi formée, au moyen de tout procédé connu de l'homme de l'art, la phase liquide de la phase solide constituée de trihydroxyde d'aluminium impur qui est éliminé.
- 20 c) Dans la phase liquide constituée par la solution sursaturée d'aluminate de sodium épurée dont le rapport pondéral des concentrations  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous doit être alors compris entre 0,8 et 1,2, on règle, si nécessaire, par dilution la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous entre 100 g/l et 200 g/l.
- 25 d) On réalise ensuite de façon connue l'étape de décomposition de la solution sursaturée d'aluminate de sodium épurée, en présence d'une amorce broyée de trihydroxyde d'aluminium purifié issu d'un précédent cycle de décomposition et de surface spécifique BET au moins égale à 8 m<sup>2</sup>/g, afin de former, sous agitation, une suspension développant une surface d'au moins
- 30 100 m<sup>2</sup> par litre de solution sursaturée d'aluminate de sodium à une température comprise entre 30°C et 80°C; cette décomposition étant poursuivie jusqu'à l'obtention d'un rapport pondéral final des concentrations  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous au plus égal à 0,7.
- 35 e) On sépare au moyen de tout procédé connu de l'homme de l'art, dans la suspension issue de l'étape de décomposition, la phase liquide, constituée

par la solution d'aluminate de sodium décomposée, de la phase solide, constituée de trihydroxyde d'aluminium purifié dont une fraction est destinée à la production et l'autre fraction est recyclée comme amorce après broyage.

5

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le trihydroxyde d'aluminium broyé utilisé comme amorce lors des étapes de prédécomposition, et de décomposition de la solution sursaturée d'aluminate de sodium a une surface spécifique BET développée comprise entre  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce, après broyage, à l'étape de prédécomposition de la solution sursaturée d'aluminate de sodium peut provenir d'une source quelconque de production de trihydroxyde d'aluminium ou de préférence de l'étape e) du procédé selon l'invention.

15

4. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3 caractérisé en ce que le broyage du trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce à l'étape de prédécomposition est effectué à sec au moyen de tout appareil connu de l'homme de l'art.

20

5. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3 caractérisé en ce que le broyage du trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce à l'étape de prédécomposition est effectué en suspension dans un milieu liquide tel que eau, alcool, au moyen de tout appareil connu de l'homme de l'art.

25

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'amorce de trihydroxyde d'aluminium broyé mise en contact sous agitation avec la solution sursaturée d'aluminate de sodium à l'étape de prédécomposition représente une surface développée de  $25 \text{ m}^2$  à  $150 \text{ m}^2$  par litre.

30

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le temps de contact de l'amorce de trihydroxyde broyé avec la solution sursaturée d'aluminate de sodium à l'étape de prédécomposition est compris entre 1 heure et 3 heures.

35

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution sursaturée d'aluminate de sodium, prédécomposée a un rapport pondéral de con-



centration  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous g/l /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous g/l, avant décomposition, compris de préférence entre 1,0 et 1,2.

5 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce après broyage, à l'étape de décomposition de la solution sursaturée d'aluminate de sodium épurée, provient d'un précédent cycle de décomposition.

10 10. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le broyage du trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce à l'étape de décomposition est effectué à sec au moyen de tout appareil connu de l'homme de l'art.

15 11. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le broyage du trihydroxyde d'aluminium utilisé comme amorce à l'étape de décomposition est effectué en suspension dans un milieu liquide tel que eau, alcool au moyen de tout appareil connu de l'homme de l'art.

20 12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'amorce de trihydroxyde d'aluminium broyé introduite dans la solution d'aluminate de sodium purifiée, à l'étape de décomposition développe une surface entre  $200 \text{ m}^2$  et  $400 \text{ m}^2$  par litre de solution.

25 13. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport pondéral de concentration  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dissous g/l /  $\text{Na}_2\text{O}$  dissous g/l de la solution d'aluminate de sodium au terme de l'étape de décomposition est compris entre 0,35 et 0,65 et de préférence entre 0,40 et 0,60.

30 14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de la solution d'aluminate de sodium au cours de l'étape de décomposition est maintenue de préférence entre  $40^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ .

1.1

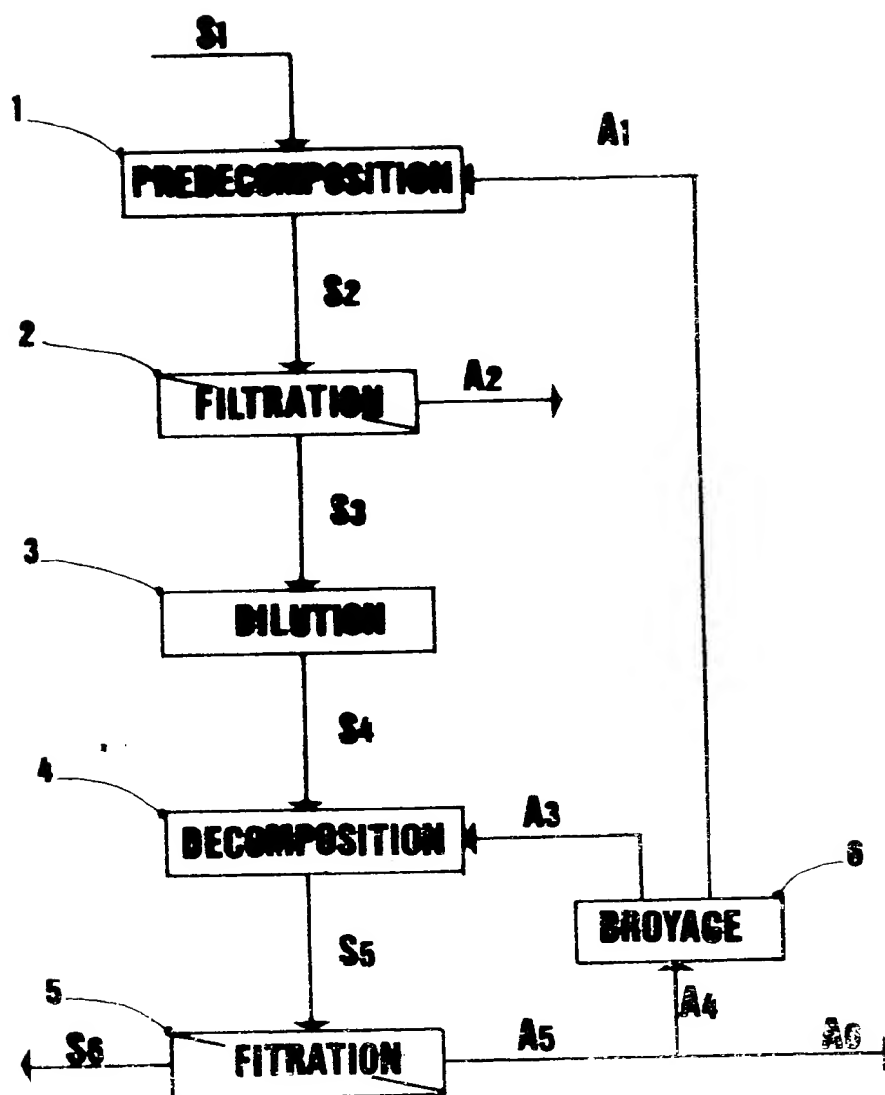


FIG.1